

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121643

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月2日

B 01 J 19/00
19/12
C 01 B 31/36
33/16

E-6639-4G
Z-6639-4G
A-6750-4G
6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 レーザーを用いた粉体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-257866

⑰ 出 願 昭60(1985)11月19日

⑱ 発 明 者	山 本	貞 明	横浜市戸塚区中野町1071-2
⑱ 発 明 者	小 林	貞 雄	横浜市戸塚区飯島町2741-25
⑱ 発 明 者	須 川	浩	横浜市戸塚区中野町1071-2
⑱ 発 明 者	磯 谷	計 嘉	東京都豊島区高田2-18-15-314
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

明 細 書

1. 発明の名称

レーザーを用いた粉体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) レーザー光照射手段と加熱手段を備え、該レーザー光照射手段および該加熱手段により装置内にそれぞれ核生成域と、粒子成長域を形成した反応器を使用する粉体の製造方法であって、

① 原料ガスを該反応器に供給導入し、

② 該導入された気体を核生成域に導きレーザー光を照射してレーザー誘起気相反応により核生成を行わしめ、

③ 該生成した核を粒子成長域に輸送し、粒子成長に好ましい温度でかつ実質的に核生成が起らないような温度に保持して粒子成長を行わしめ、

④ 所望の粒径に成長した粒子を装置より取り出す、ことからなる粉体の製造方法。

(2) 流動層を形成した状態で粒子成長を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はいわゆるレーザーCVDにより粉体と無機粉体を製造する方法に関する。

〔概要〕

本発明は、いわゆるレーザーCVDによる粉体の製造方法においてレーザー誘起気相反応により核生成域での核形成を行ない、該生成した核を粒子成長域に輸送しCVDで粒成長を行なわせることによって、所望の任意の粒径を有し、粒度分布の非常に狭いたとえば球状の高純度粉体を製造することを可能にしたものである。

〔背景技術〕

従来粉体とくにセラミックス等の無機粉体の製造方法としてバルク状原料粉体の粉碎による方法が工業的製造法として確立している。しかしながらこの方法では、機械的粉碎工程介在のため、粒径制御が困難であること、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を持つ粒子の製造は非常に困難であること、あるいはまた不純物の混入を避けることが出来ないこと等

の幾多の問題点をかかえていた。

近年このような問題点の原因となっている機械的粉砕工程をとり、のぞき原子や分子から直接微粒子を製造する方法、いわゆるBuilding upプロセスが盛んに検討されている。その一つに気相反応法（以下CVD法と記す）があげられる。この方法は、揮発性金属化合物の熱分解あるいは他の原料ガスとの気相反応により目的とする微粒子を得ようとするものである。また熱以外にも反応の誘起には、プラズマ、レーザー、電子線などが励起源として利用されている。このうちレーザーを用いた気相反応法、いわゆるレーザーCVD法は、反応を選択的に誘起することが出来ること、容易に高温が得られること、また反応条件の制御が容易であること、および反応壁からの汚染がないことなどの種々の特徴を有するため高純度で組成や粒径の均一な粉体の製造法として最適な方法と考えられている。最近CO₂レーザーを用いたレーザーCVD法による粒径が数十～数百Å（超微粒粉）で粒径分布の狭い高純度のケイ素、炭化

- 3 -

なたとえば、セラミックス等の原料粉体製造法が確立出来るのではないかと発想のもとに本発明を完成するに至った。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、粒径および組成が均一で高純度なたとえば、セラミックス原料粉体等の無機粉体の製造を可能とする粒径制御の容易な粉体の製造方法を提供することである。

〔発明の開示〕

本発明に従えば、レーザー光照射手段と加熱手段を備え、該レーザー光照射手段および該加熱手段により装置内にそれぞれ核生成域と、粒子成長域を形成した反応器を使用する粉体の製造方法であって、

- ① 原料ガスを該反応器に供給導入し、
- ② 該導入された気体を核生成域に導きレーザー光を照射してレーザー誘起気相反応により核生成を行わせ、
- ③ 該生成した核を粒子成長域に輸送し、粒子成長に好ましい温度でかつ実質的に核生成が起ら

- 5 -

ケイ素、あるいは窒化ケイ素等のセラミックス焼結原料粉体の合成が報告されレーザーCVD法が高純度で組成や粒径の均一な無機粉体の製造に最適な方法であることがMITのHagertyらにより示されている。

微粉体合成にはたしかに原理的に優れた方法ではある。しかしながらこの方法の欠点とするところは、粒径がサブミクロン程度の比較的大きな粉体を得ることが困難な点である。

しかしてセラミックス焼結原料粉体としては超微粒粉（数十～数百Å）では圧粉体密度をあげることが非常に困難であり、むしろサブミクロンの粒径を持つ粉体の方が焼結原料粉に適すとされている。

〔基本的着想〕

本発明者らは、核生成の場と粒成長の場を分離して設けかつそれぞれの場（領域）における速度を各別に制御することにより現在レーザーCVD法のかかえる問題点が解決され高純度、均一組成および均一粒径の粉体を提供する粒径制御の容易

- 4 -

ないような温度に保持して粒子成長を行わせ、

- ④ 所望の粒径に成長した粒子を装置より取り出す、ことからなる粉体の製造方法、が提供される。

以下、本発明の好適な実施の態様をさらに詳細に説明する。

第1図は本発明を実施するに適した装置のフローシートである。流量計1～3によって所定の流量とした反応ガス／希釈ガスの混合ガスを好ましくは予熱器5により予め所定の温度に加熱し反応器8下部よりノズルを通して反応器内へ導入する。反応器はレーザー光照射手段と加熱手段とを備えている。導入された混合ガスに対して向流で反応器上部より反応器に取付けられた窓9を通してレーザー光照射手段によりレーザー光を導入照射する。あるいはレーザー光の照射方法としては反応器下部混合ガス導入のためのノズル先端上部少し離れた位置へ混合ガスの流れに垂直に反応器に取付けられた窓10を通してレーザー光を照射してもよい。好ましくは予め加熱されている反応ガスはレーザー光を吸収し、その温度が化学反応が生

- 6 -

ずるしきい値に到達し化学反応が急激に誘起され均一核が形成される。予め反応ガスを所定の温度に加熱しておき、反応が誘起される温度へ反応ガス温度を高めるためにレーザー光を利用する本発明による方法ではレーザーは化学反応誘起のためのトリガーとしての役目をはたしている。本発明による方法はCVDにより気相から固体を得る場合において、特に気相からの均一核生成の速度を支配している熱力学的量である気相反応の平衡定数値が必要とする大きさの値をとるために非常に高温である必要がある反応系の場合、高温を容易に得やすいということから非常に優れた方法である。さらにまた均一核形成速度を支配している要因は平衡定数以外に化学反応速度であってその大きさが大きいほど均一核形成速度が大きい化学反応速度の大きさは反応活性種濃度に比例し、高エネルギー密度の高出力レーザーは高濃度の反応活性種を創出することが出来るため、トリガーとしてレーザーを用いる本発明は均一核形成法として非常に優れている。

- 7 -

スの核表面での反応により実質的に核の成長のみが進行する。ここでは核が流動するようにガス流動および真空ポンプによる排気速度のバランスをとる。かくして流動状態好ましくは流動層を形成した状態において粒成長を繰返すうちに所定の一定の粒径(重さ)になった粉体は自重によって粒成長域から除かれ反応器底部へたまり随時反応系外へ生成物(生長粒子)として取り出される。取り出される粒子の粒径は反応器下部より導入するキャリアガスの流速と粒子のバランスにより化学工学的に任意に設計することができ所望の粒径にコントロールされる。

粒成長に好ましい所定の温度に設定した粒成長域とレーザー照射部の均一核生成域とを各別に設けた反応器を用いる本方法は核発生と粒成長の各条件を独立にコントロールすることを可能とし焼結による二次粒子の形成をおさえつつ一次粒子の成長のみを選択的に生ぜしめることが出来る。

なお、本発明において使用するレーザーは特に限定するものではなく従来公知のもので反応ガス

なお反応ガスとレーザー発振線の一致の得られない反応系においてはレーザー光エネルギーを吸収し、これを衝突を介したエネルギー移動あるいは共鳴エネルギー移動の機構により反応ガスへエネルギーを移譲する役目の増感剤ガスをさらに加えればよい。

ここで、核生成部はレーザー光の照射部から構成され照射部の実効容積は小さく、かつ反応ガスは流動状態を維持しているので、ガスの核生成部における滞留時間はわずかであり生じた均一核と未反応の反応ガスはレーザー照射部(均一核生成域)を急速に離れ均一核生成が瞬時にストップする。生成した均一核および未反応ガスはひきつづき外部よりヒーターによって加熱された反応器部位、つまり粒成長域に輸送される。この成長域は粒子成長に好ましい温度でかつ実質的に核生成が起らないような温度に保持されている。

すなわち、未反応ガスのCVDにより生じた分子の均一核への凝縮あるいは核へ吸着した反応ガ

- 8 -

が吸収するものであれば紫外、可視、赤外レーザーのいずれであってもかまわない。

〔発明の効果〕

本発明はレーザー誘起化学反応により均一核を形成する核生成域と生成した核をCVDによって成長させる粒成長域を各別に設けたレーザーCVD無機粉体製造装置を用いることによって一段でサブミクロンの粒径を持つ粒径および組成の均一な高純度の粉体を製造することを可能とするものである。

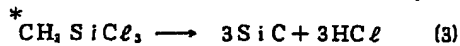
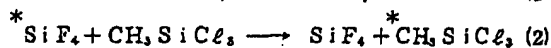
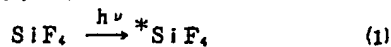
〔発明を実施するための好ましい形態〕

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

〔実施例1〕

第1図に本実施例において用いた装置を示す。流量計2で所定流量とした SiF_4 ガス、流量計1で所定流量とした H_2 ガスを、 CH_3SiCl_2 (液体)を入れ所定の温度に保持した容器4に導入して同伴せしめて得た CH_3SiCl_2 含有 H_2 ガス、および流量計3で所定流量とした Ar ガスを混合し反応

ガス(原料ガス)とした。反応ガスは予熱器5で加熱され、電気炉6で加熱したバイレックス製反応器7の下部より導入される。反応器はその上端に炭酸ガスレーザー光(9.7 μ m)を透過するZnSeの窓を有する。生成粉体の窓への付着を防止するために反応器内側より窓に向かって同心円状Arガス9をふきつけているが、その他付着防止の薬液を塗布してもよい。反応ガスに対して向流でレーザー光10を反応ガスに照射すると次の(1)~(3)で示す反応が生ずる。

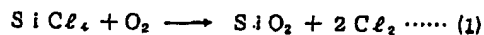


反応器下部より導入するキャリアーガスと排気速度のバランスにより反応器中央部、電気炉で加熱された部分において流動状態が形成され成長したSiC粉体は自重により沈降し反応器7の下部にたまり随時取出口より系外へ取出される。使用した反応器の内径はレーザー光が反応ガスのほぼ全体を照射出来るようにレーザーの直径にはほぼ等し

- 11 -

計2で所定流量としたSiF₄ガス、流量計1で所定流量としたO₂ガスをSiCl₄を入れ所定の温度に保持した容器4に導入して得たSiCl₄含有O₂ガス、および流量計3で所定流量としたArガスを混合し反応ガスとした。

反応ガスは予熱器5で加熱され、電気炉6で加熱したバイレックス製反応器7の下部より導入される。反応ガスの流れに垂直に窓10よりレーザー光を照射すると(1)で示す反応が生じ



反応器下部より導入するキャリアーガスと排気速度のバランスによって反応器中央部、電気炉で加熱された部分において生じたSiO₂の流動状態が形成され成長したSiO₂粉体は自重により沈降し反応器7の下部にたまり随時取出口13より系外へとり出した。

反応器温度は800℃、SiF₄流量10~50ml/min、SiCl₄含有O₂ガス流量50~100ml/min、SiF₄の分圧は20Torrになるよう調節し、CW- CO_2 レーザー(9.7 μ m、200Wレーザー光断面

- 13 -

積30mm ϕ 、長さ500mmである。電気炉の長さは200mmである。電気炉6で反応器温度(特に粒子生長域温度)を900℃とした。

SiF₄流量10~50ml/min、CH₃SiCl₂流量50~100ml/min レーザー光が反応ガスのほぼ表面のみで完全吸収されるよう、つまり限定された核形成域が形成されるようSiF₄の分圧を20Torrになるように調節しCW- CO_2 レーザー(9.7 μ m、200Wレーザー光断面積20mm ϕ)を照射した。

反応後、得られた生成物は化学量論組成の β -SiCであることが確認された。その形状は、凝集のないほぼ球状粒子であり粉末X線回折法で求めた平均粒子径は約0.5 μ mであった。また図2に示すように狭い粒度分布を持つ粒子であった。

このように本発明の方法によれば任意の粒径をもつ易焼結性のセラミックス粉体が一段階のプロセスで製造することが出来る。

(実施例2)

実施例1において使用した装置において、流量

- 12 -

積20mm ϕ)を照射した。

反応後得られた生成物は化学量論組成のSiO₂であることが確認され、その形状は凝集のないほぼ球状粒子であり粉末X線回折法で求めた粒子径は1 \pm 0.2 μ mであり粒度分布の非常に狭いものであった。

(産業上の利用可能性)

本方法によれば、流動層の形成される反応器部位雰囲気や粒成長に好ましい所定の温度に設定しておき核形成に必要な反応(熱反応、光反応)をレーザーで誘起するため生じた核は焼結による二次粒子形成をさけつつ成長を行ない、その結果、望みの粒径を持った凝集のない粒度分布の狭い無機粉体が一段階のプロセスで得られる。さらにまた反応器温度を低くおさえることが出来るため、従来のCVDで問題とされていた反応器壁からの不純物とりこみをへらすことが出来、高純度粉体得られるのはもちろんのことでありその産業上の利用可能性はきわめて大きい。

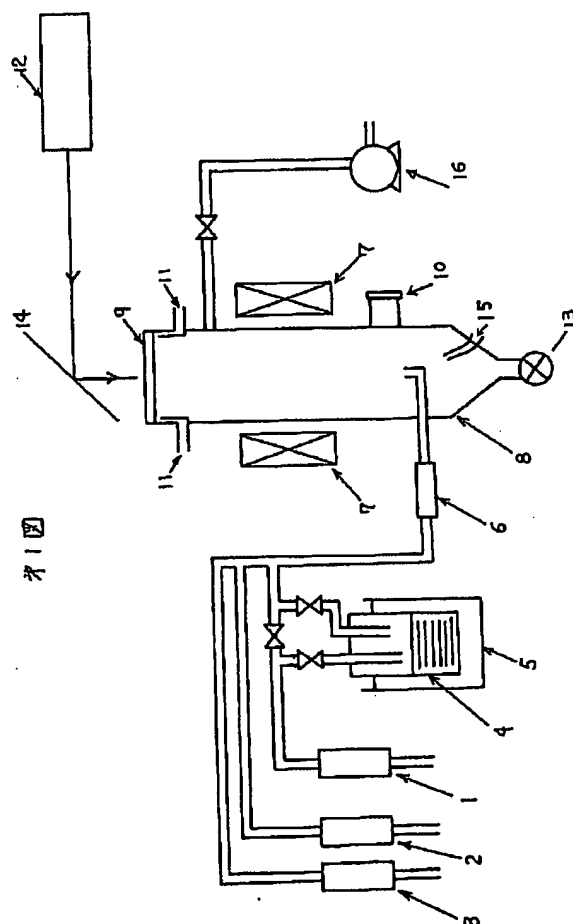
(図面の簡単な説明)

- 14 -

第1図は本発明を実施するために用いられる装置の一例を示す概略図であり。第2図は本発明の方法により得られたSiC粉体の粒度分布を示すグラフである。

図において、

- 1、2、3 …… 流量計、4 ……
 5 …… 恒温槽、6 …… 予熱器、7 …… 電
 気炉、8 …… 反応器、9、10 …… 窓、
 11 …… Arガス、12 …… レーザー装置、
 13 …… 取出口、14 …… ミラー、
 15 …… キャリヤーガス、16 …… 真空ボ
 ンプ



特許出願人

三井東圧化学株式会社

- 15 -

第2図

